



TITLE:

2.1 塩素系有機溶媒の環境中への排出防止について

AUTHOR(S):

本田, 由治; 森永, 綾子; 中村, 智恵; 矢野, 順也; 平井, 康宏; 酒井, 伸一

CITATION:

本田, 由治 ...[et al]. 2.1 塩素系有機溶媒の環境中への排出防止について. 環境保全 2018, 32: 31-36

ISSUE DATE:

2018-03-01

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/232673>

RIGHT:

2. 実験排水水質の基準超過への対応

2.1 塩素系有機溶媒の環境中への排出防止について

京都大学環境科学センター 本田 由治、森永 綾子、中村 智恵
矢野 順也、平井 康宏、酒井 伸一

2.1.1 はじめに

大学等の教育研究機関では、毎日有害物質を含む多くの化学物質が使用され、排出されている。表 1 は、1999 年に日本で制度化された PRTR 公表データの一部である。PRTR (Pollutant Release and Transfer Register: 化学物質排出移動量届け出制度) は、有害性のある多種多様な化学物質の環境中への排出量や廃棄物に含まれて事業所外へ運び出された移動量などのデータを把握し、集計し、公表する仕組みである。現在 462 物質が「第一種指定化学物質」として、さらにこのうち 15 物質が発ガン性や変異原性などの毒性が認められるとして「特定第一種指定化学物質」に指定されている。それぞれ年間の取扱量が 1 トン

以上、0.5 トン以上の事業所が対象となる。表 1 の、京都大学と京都府のデータを比較してみると、ジクロロメタンとクロロホルムに関し、京都府内における大気や下水道への排出量で京都大学が高い割合を占めていることがわかる。環境配慮行動の面でも社会的に先導的役割を担うべき大学として、この事実を重く受け止め、環境中への有害物質の放出を可能な限り抑制する努力をする必要がある。表 2 は現在下水道への排水基準として本学に適用されている有機塩素化合物についての物性をまとめたものである。これらの規制物質の中には実験室で溶媒として多用されている物質もあり、最近の定期排水検査で基準値超過が頻発していることから、特性を十分把握し取り扱う注意が求められる。

表 1 公表された PRTR 集計データ (2015 年度)

a) 京都大学

(kg/年)

対象物質名称	届出 件数	排出量					移動量			排出・移動 量合計
		大気	公共用水域	土壌	埋立	合計	廃棄物	下水道	合計	
アセトニトリル	1	734	0	0	0	734	1,508	69	1,577	2,311
クロロホルム	3	9,561	0	0	0	9,561	12,208	198	12,405	21,966
ジクロロメタン	3	9,452	0	0	0	9,452	6,607	32	6,639	16,091
N,N-ジメチルホルムアミド	1	197	0	0	0	197	1,370	48	1,418	1,615
トルエン	1	568	0	0	0	568	1,201	0	1,201	1,769
ノルマルヘキサン	3	6,746	0	0	0	6,746	15,034	0	15,034	21,780

b) 京都府

(kg/年)

対象物質名称	届出 件数	排出量					移動量			排出・移動 量合計
		大気	公共用水域	土壌	埋立	合計	廃棄物	下水道	合計	
アセトニトリル	6	1,952	0	0	0	1,952	6,700	479	7,179	9,131
クロロホルム	11	10,520	0	0	0	10,520	37,780	213	37,993	48,513
ジクロロメタン	93	223,220	138	0	0	223,358	69,700	32	69,732	293,090
N,N-ジメチルホルムアミド	12	15,717	0	0	0	15,717	125,340	15,770	141,110	156,827
トルエン	323	635,136	0	0	0	635,136	312,863	188	313,051	948,187
ノルマルヘキサン	243	35,272	0	0	0	35,272	38,240	0	38,240	73,512

表2 本学に適用されている下水道への排水水質基準のある有機塩素化合物の物性

物質名	構造式	比重	水への溶解度 (g/L)	沸点 (°C)	蒸気圧 (kPa 20°C)	排水基準 (mg/L)	用 途
ジクロロメタン	CH_2Cl_2	1.3	13 (20°C)	39.8	47	0.2	反応溶剤、金属の脱脂洗浄剤、冷媒
四塩化炭素 ^{※1)}	CCl_4	1.6	1 (20°C)	76.8	12	0.02	農薬、ワックス樹脂原料
1,2-ジクロロエタン	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$	1.3	8.7 (20°C)	83.5	8.7	0.04	反応溶剤、樹脂合成原料、殺虫剤
1,1-ジクロロエチレン	$\text{CCl}_2=\text{CH}_2$	1.2	2.4 (25°C)	31.6	67	1	繊維、フィルム等の合成原料
シス-1,2ジクロロエチレン	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	1.3	3.5 (20°C)	60.1	24	0.4	塩素系溶剤の合成原料、染料、樹脂抽出溶剤
1,1,1-トリクロロエタン ^{※1)}	CCl_3CH_3	1.3	4.4 (20°C)	74.0	13	3	試薬、合成原料用
1,1,2-トリクロロエタン	$\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1.4	4.5 (20°C)	113.8	2.5	0.06	抽出剤、染料溶剤、燻蒸剤
1,3-ジクロロプロペン	$\text{CHCl}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	1.2	2.0 (20°C)	108	3.7	0.02	燻蒸剤(農薬)
トリクロロエチレン	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	1.5	1.3 (20°C)	86.9	7.8	0.1	ドライクリーニング溶剤、金属機械部品脱脂洗浄剤
テトラクロロエチレン	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	1.6	0.15 (25°C)	121.3	1.9	0.1	ドライクリーニング溶剤、塗料等の溶剤
クロロホルム ^{※2)}	CHCl_3	1.5	7.7 (25°C)	61.2	21	(0.6)	有機合成溶媒、ゴム等溶剤、麻酔剤

※1) 1995年末、オゾン層保護法により全廃 試験研究・分析用は使用可

※2) クロロホルムは規制物質ではなく要監視項目(当面知見の集積に努める物質)であり、環境基準の指針値は0.06 (排水基準は通常環境基準の10倍)

以上のことを踏まえ、有機塩素化合物、中でも塩素系溶媒として使用されているジクロロメタン、クロロホルムを中心に環境科学センター（以下センターという）で行った実験データを含めながら、今後の排出防止対策について報告する。

2.1.2 大気中への揮散の抑制

大気汚染防止法が改正され¹⁾、平成18年4月1日から、揮発性有機化合物（VOC）の排出規制が実施された。この改正では「法規制」と「自主的取組」を適切に組み合わせて、効果的なVOCの排出および飛散の抑制を図ることを目的としている。このVOCに該当する主な物質として100種類がリストアップされているが、この中には、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンをはじめとする多くの有機塩素化合物が含まれている。現在、上記の法制度のもとでは大学の実験室等からの大気中へのVOC排出については規制値は定められてはいないが、法規制の趣旨にのっとり当然VOCの排出をできるだけ抑制しなければならない。実験や貯留時においてどのくらいの塩素系有機溶媒が大気中へ揮散しているのかを把握するために行ったセンターでの実験を紹介する²⁾。

(1) 実験器具からの揮散量の測定

50 mL 容の2つのビーカーにそれぞれジクロロメタン、クロロホルムを30 mL 入れて重量を測定後経過時間と揮散量を測定した。図1にその関係を示す。6時間後にはジクロロメタンが33%、クロロホルムが17%揮散した。揮散速度は少し減少していく傾向が見られたが、これは断面積など容器の形状や液面と開口部の距離が影響を与えると説明される。ドラフトチェンバー内で同様の実験も行っているが、この場合6時間後の揮散率はジクロロメタン、クロロホルムについてそれぞれ74%、56%であった。

(2) 廃液容器からの揮散量の測定

研究室に置かれている10Lの2つの有機廃液ポリ容器にジクロロメタン、クロロホルム各500mLを入れた後、ふたを開放し経過時間と揮散量を測定した。図2にその関係を示す。ともにほぼ一定量ずつ揮散していく傾向が見られることから1日放置した場合、ジクロロメタンで57g、クロロホルムでは29gが揮散すると推定される。また、ふたを閉めた状態（容器内の圧力の上昇を考慮し完全締め切りから半回転戻した状態）での同様の測定で1日放置した場合、ジクロロメタン、クロロホルムそれぞれ5.7g、2.8gの揮散があった。これは両物質ともにふたを開放した場合の2時間20分程度に相当することになる。

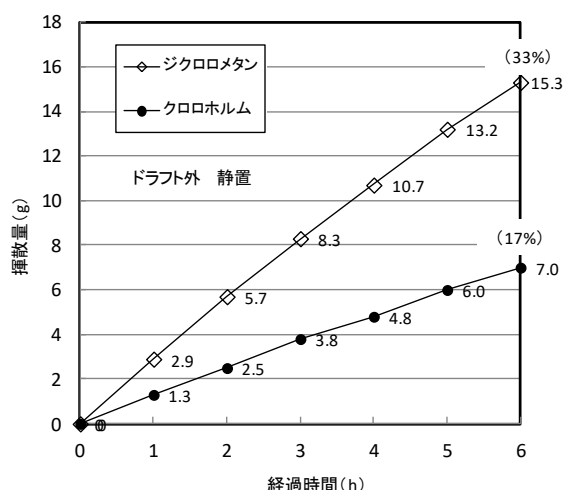


図1 ビーカー中の溶媒の揮散量測定実験

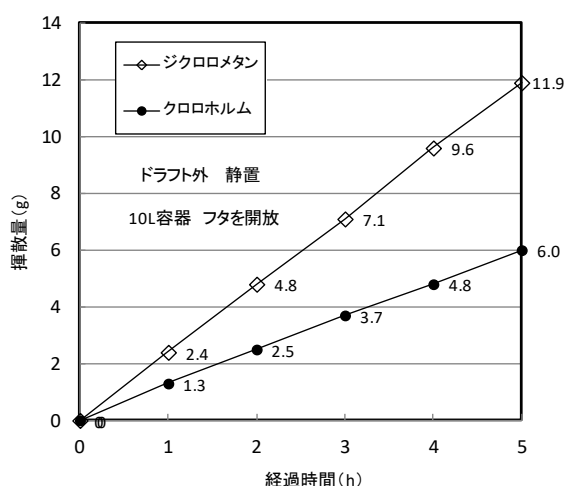


図2 有機廃液ポリ容器からの揮散量測定実験

(3) ロータリーエバポレーター使用時の溶媒回収率の実験

溶媒の濃縮・回収装置として化学実験室ではロータリーエバポレーターがよく使用されている。この時減圧環境を作るためにかつては水道直結式のアスピレーターを用いる場合も見られたが、沸点の低いジクロロメタンなどが排水中へ流出してしまうことから、現在は減圧ポンプを使用し、その前後に冷却トラップを接続して溶媒を回収するようにしている。しかしながら、完全回収は難しいとされており、排出ラインの末端は活性炭吸着対策の施されたフードやドラフトチェンバーに導入するようにしておくことが望ましい。さて、センターではエバポレーター使用

時の冷却トラップの連結方法の違いによる溶媒回収率の影響について実験を行っている。表3は、クロロホルムを想定した理論的考察から導かれた結果であるが³⁾、冷却トラップは常圧下（ポンプの吐出側）の方が、減圧下（ポンプの吸引側）に接続するより約18%回収効率が高いことがわかる。また、表4はジクロロメタンとクロロホルムで実験した結果を示している²⁾。この時の条件では、沸点が低く蒸気圧も高いジクロロメタンは減圧下の冷却トラップではほとんど回収されないことが示された。

表3 溶媒(クロロホルム)捕集効率の理論的考察結果

1 ロータリーエバポレーター出口 0℃ 0.2atm 100 L/min 気体排気 (空気・飽和蒸気圧のクロロホルム)	2 冷却トラップ1 -20℃ 0.2atm 78%捕集	3 減圧 ポンプ	4 冷却トラップ2 -20℃ 1atm 96.1%捕集
---	---	----------------	---

※表中、上の数字はエバポレーター回収システムの連結順を示す

表4 冷却トラップ連結位置の違いによる溶媒回収率実験結果

1 ロータリーエバポレーター 溶媒100mL	2 冷却トラップ1 14℃(水道水) 受器(氷冷)	3 減圧 ポンプ	4 冷却トラップ2 14℃(水道水) 受器(氷冷)	5 冷却トラップ3 ガス洗浄瓶 (氷冷)
回収率 (%)	ジクロロメタン	0.6	87.1	1.1
	クロロホルム	74.7	15.6	0.2

※表中、上の数字はエバポレーター回収システムの連結順を示す

以上の実験結果をふまえ、低沸点の塩素系有機溶媒などの化学物質を取り扱う場合には下記のことを心得て実験を行う必要がある。

- ・ 揮発性の高い溶媒の入った実験器具は開放したまま放置しない
- ・ 有機廃液容器に移した後も長期保管を避ける
- ・ ロータリーエバポレーターによる溶媒の回収は減圧ポンプの排気側にもトラップを付ける
- ・ 減圧ポンプは溶媒の影響の少ないダイヤフラムポンプを使用する方が望ましい

2.1.3 排水への流出防止

工場や事業場から排出される化学物質による公共用水域や地下水等の汚染を防止する目的で水質汚濁防止法が制定され、昭和46年に施行された。平成元年に有害物質として有機塩素化合物ではトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンが規制対象になった。その後、平成5年12月の改正で法的規制の強化・拡充により、ジクロロメタンなどの有機塩素化合

物については8物質が追加され、平成6年2月から施行されている。

学内に設置されている実験流しや、ドラフトチェンバー流しひとつひとつが水質汚濁防止法（河川などの公共用水域への排水が対象）や下水道法（京都市など公共下水道への排水が対象）で規定されている特定施設に該当し、排水水について規制を受けている。以前は実験流しからの排水系と生活排水系の分離が不完全であり水質管理が十分機能しているとはいえなかった。このため昭和55年度から平成元年度にかけ実験排水路の整備が行われ、キャンパスの構内ごとに実験排水の集中管理を行うシステムが完成した。現在は各構内に最終貯留槽が設置されており、実験排水のほとんどは専用配管でそこに流入したのち公共下水道へ排出されている。また、特定施設を設置している事業者には定期的に排水水質の測定が義務づけられているため、公共下水道へ排出される前に採水口を設け、測定頻度や項目数は採水場所により異なるが、1回/週～1回/月程度の間隔で、水質検査を行い、監督官庁（吉田・桂事業場の場合は京都市）に報告を行っている（吉田事業所内の採水箇所については2.3節参照のこと）。平成24年度から平成29年度11月期までの6年間に実施した学内の定期排水水質測定において有機塩素化合物が基準値を超過した件数は5件で、表5のとおりである。平成28年度に集中している。また、H28年6月21日に京都市が行った本部構内放流口の検査でも1,2-ジクロロエタンの基準超過が確認されたため、警告書が出され改善計画書の提出にいたった。このような基準超過が続き、改善がなされない場合には当該キャンパスからの排水禁止措置がとられ実験研究が重大な影響を受けることになる。排水基準の超過が確認された場合に原因を究明するため、定期的な排水水質の測定地点とは別に、構内の建物単位でモニター槽を設けて毎週1回分析用試料を採水し保管している。

排水へジクロロメタン等の有機溶媒が流出する原因はいくつか考えられるが、洗浄の不備が原因となる場合について、ガラス器具に付着した溶媒を洗浄する時の洗浄方法や洗浄回数と洗浄水中の溶媒濃度の関係を調べたので紹介する。洗浄水中のジクロロメタンの定量は、島津製作所製GCMS-QP2010SEを使用し、ヘッドスペース法で行った。これはバイアル瓶中で液体試料とヘッドスペースの間の気・液平衡を利用した測定法で、ヘッドスペースのガスを一定量ガスタイトシリンジで採取し、GCMS（ガスクロマトグラフ質量分析装置）で分析する方法である。効率よく分析するために実際はオートサンプラーを使用した。また、特定の質量だけを追いかける方法で（保持時間が重なるような化合物でも同時に質量ごとに別々にデータが得られる）感度よく測定ができるSIMモードで行った。図3に装置と得られるデータの概略を示す。図4は300 mLの丸底フラスコに50 mLのジクロロメタンを入れてフラスコを回転させて十分内壁に付着させた後排出し、20 mLの蒸留水を加えて洗浄、排出する操作を繰り返し、洗浄回数と洗浄水中のジクロロメタンの濃度の関係をプロットしたものである。さらに、最初の2回の洗浄をエタノール20 mLで行った後、蒸留水の洗浄操作を繰り返した結果についても示している。蒸留水のみの洗浄では6回繰り返しても、洗浄水中の濃度は排水基準値の40倍とかなり高いが、最初にエタノールを使用して2回洗浄しておけば、その後6回の洗浄で排水基準以下になることがわかる。ただし、器具の形状や溶媒の量、洗浄方法で結果が異なることは予想されるが、最初に塩素系溶媒とよく混和するエタノールを洗浄液として使用することは効果的であると思われる。アセトンやメタノールでも同様の効果が期待できそうだが、有害性を考慮すればエタノールが望ましいといえる。事前の除去を十分行わずに洗剤とブラシで洗ってしまうと排水中に有害な溶媒を流出させてしまうことになる。

表5 定期排水測定における有機塩素化合物の基準超過の履歴

H24年度～H29年度11月期

採水日時	採水場所	物質名	測定結果 (mg/L)	基準値 (mg/L)	採水地点 構内地図参照
H24年4月3日	桂Cクラスター排出口(生活系)	ジクロロメタン	0.73	0.2	-
H28年6月21日	本部構内最終放流口	1,2-ジクロロエタン	0.18	0.04	②
H28年7月1日	吉田南構内最終放流口	ジクロロメタン	0.43	0.2	③
H28年9月27日	本部構内最終放流口	ジクロロメタン	0.48	0.2	②
H29年10月3日	医学部構内最終放流口	ジクロロメタン	2.0	0.2	⑤

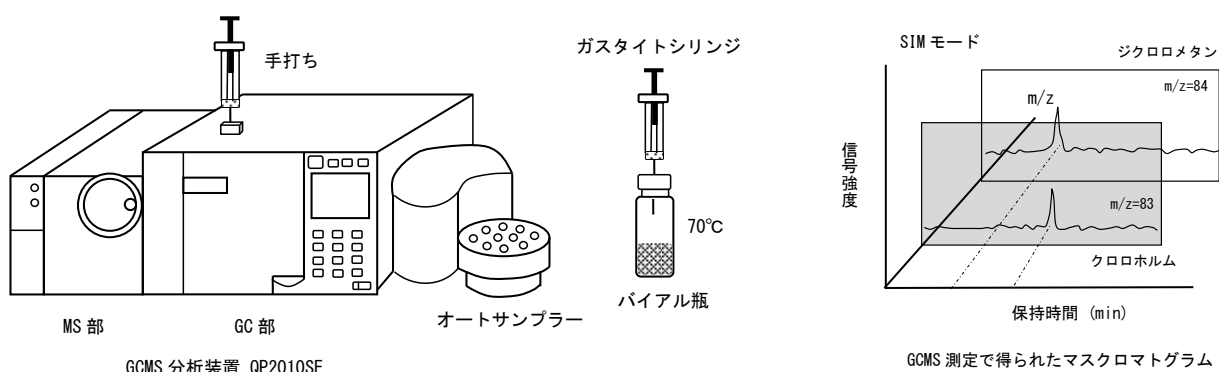


図3 ヘッドスペース-GCMS 分析法による有機塩素化合物の測定

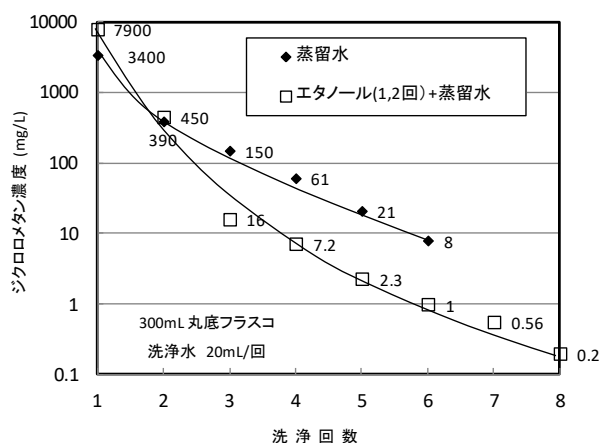


図4 ガラス器具に付着した溶媒の洗浄法の比較実験

京都大学における有機塩素化合物の排水基準超過については明確に原因が究明されたわけではないが、何れの場合でも不適切な取扱いによるものと考えられる。以下に主な流出の要因となると思われるケースを挙げてみる。

(1) アスピレーターの使用に伴う流出

水道直結式のアスピレーターのある研究室の存在は確認されている。ロータリーエバポレーター使用時の減圧操作には行わないとしているが、溶媒を含んだ懸濁液などの濾過に誤って使う可能性は否定できない。また、循環式アスピレーターを使用している場合は水槽内の液は有機廃液として回収し外部委託処理とすべきであるが、誤って流しに捨ててしまうことが考えられる。

(2) 器具に付着した溶媒除去の不備

実験で明らかのように、ジクロロメタンのような水に溶けにくい溶媒は、繰り返して水で洗浄しても、思いの外除去できていない。事前の除去が不十分のまま洗剤、ブラシで洗って流しに流出させてしまうことが考えられる。

(3) 溶媒抽出操作での流出

分液ロートなどで有機層と水層に分離させる溶媒抽出操作では、ジクロロメタンなどは水に溶けにくいとはいえ、排水基準レベルに比べれば相当程度水に溶け込んでいる。この状態で水層を回収しないまま誤って流しに捨ててしまうことが考えられる。

2.1.4 おわりに

これまで、不用意にあるいは不適切な操作により塩素系溶媒を大気中へ揮散させたり、排水中へ流出させたりする可能性について述べてきた。私たちが実験流しから捨てた後、排水が公共下水道へ放流さ

れるまでに、水質を管理するための多くの労力とコストがかけられていることや排水基準値が超過するような事態になった場合には監督官庁からの警告に止まらず、実験停止に繋がることもあり得ることを排出者は自覚して実験することが望まれる。

2.1.5 参考文献

- 1) 環境省:通知 環管大発第 050617001 号「大気汚染防止法の一部を改正する法律の施行について」(2005 年)
- 2) 野村直史:京都大学大学院工学研究科修士論文 (2004)
- 3) 渡辺信久,水谷聡,鈴木靖文,本田由治,板橋佳代:環境保全,No20,78-81(2005)